

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003249434
PUBLICATION DATE : 05-09-03

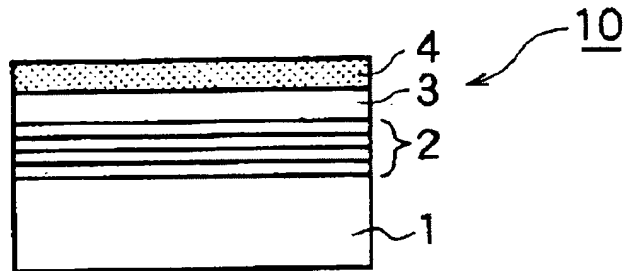
APPLICATION DATE : 25-02-02
APPLICATION NUMBER : 2002048545

APPLICANT : HOYA CORP;

INVENTOR : SHIODA YUUKI;

INT.CL. : H01L 21/027 G03F 1/08 G03F 1/16

TITLE : REFLECTIVE MASK BLANK FOR
EXPOSURE AND REFLECTIVE MASK
FOR EXPOSURE



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a reflective mask, and a reflective mask blank for manufacturing the same, capable of forming a high precision pattern by minimizing the reduction of the reflection rate at an intermediate layer.

SOLUTION: The reflective mask blank for exposure or a reflective mask for exposure has a multilayer reflection film for reflecting light toward the substrate surface, an intermediate layer on the multilayer reflection film, and an absorption film on the intermediate layer for absorbing the light. The material for the intermediate layer contains Si and one or more elements selected from the group consisting of Cr, Ru, and Rh.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-249434
(P2003-249434A)

(43) 公開日 平成15年9月5日(2003.9.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
H 0 1 L 21/027		C 0 3 F 1/08	Z 2 H 0 9 3
G 0 3 F 1/08		1/16	A 5 F 0 4 6
1/16		H 0 1 L 21/30	5 3 1 M

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-48545(P2002-48545)

(22) 出願日 平成14年2月25日(2002.2.25)

(71) 出願人 000113263

HOYA株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72) 発明者 笑喜 勉

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホー

ヤ株式会社内

(72) 発明者 塩田 勇樹

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホー

ヤ株式会社内

(74) 代理人 100091362

弁理士 阿仁達 節雄 (外2名)

Fターム(参考) 2H095 BA10 BB11 BC05 BC24

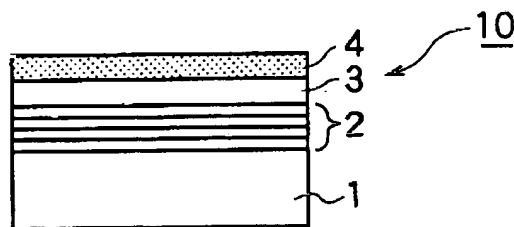
5F046 GD01 GD10 GD16

(54) 【発明の名称】 露光用反射型マスクブランク及び露光用反射型マスク

(57) 【要約】

【課題】 中間層による反射率の低下を最小限に抑え、高精度なパターン形成が可能となる反射型マスク及びそれを製造するための反射型マスクブランクの提供。

【解決手段】 基板上に光を反射する多層反射膜を有し、多層反射膜上に中間層を有し、中間層上に前記光を吸収する吸収膜を有する露光用反射型マスクブランク及び反射型マスクであって、中間層の材料をCr, Ru, Rhから選ばれる少なくとも一つの元素と、Siとを含む材料で形成した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、該基板上に順次形成された、露光光を反射する多層反射膜と、露光光を選択的に吸収する吸収膜とを備え、前期多層反射膜と吸収膜との間に吸収膜のエッチング環境に耐性を有する中間層を形成した露光用反射型マスクブランクであって、前記中間層の材料がCr, Ru, Rhから選ばれる少なくとも一つの元素と、Siとを含む材料で形成されていることを特徴とする露光用反射型マスクブランク。

【請求項2】 基板と、該基板上に順次形成された、露光光を反射する多層反射膜と、前記露光光を吸収する吸収膜とを備え、前期多層反射膜と吸収膜との間に吸収膜のエッチング環境に耐性を有する中間層を形成した露光用反射型マスクブランクであって、前記中間層が複数の層からなり、前記複数の層のうち、前記多層反射膜に隣接して位置する層の材料が、Cr, Ru, Rhから選ばれる少なくとも一つの元素と、Siとを含む材料とで形成されていることを特徴とする露光用反射型マスクブランク。

【請求項3】 前記中間層が、前記多層反射膜に隣接して位置し、Cr, Ru, Rhから選ばれる少なくとも一つの元素と、Siとを含む材料とで形成されている第1中間層と、前記吸収膜に隣接して位置する第2中間層からなることを特徴とする請求項2に記載の露光用反射型マスクブランク。

【請求項4】 前記第2中間層の材料が、Taを主要な金属成分とする材料である事を特徴とする請求項3に記載の露光用反射型マスクブランク。

【請求項5】 前記吸収膜がCrを主要な金属成分とする材料である請求項2乃至4に記載の露光用反射型マスクブランク。

【請求項6】 前記多層反射膜は、前記露光光の波長における屈折率が相対的に大きい第1の材料の層と相対的に屈折率が小さい第2の材料の層が交互に積層されて形成されており、前記多層反射膜を形成する層のうち、前記中間層に隣接する層が第1の材料で形成されていることを特徴とする請求項1乃至5に記載の露光用反射型マスクブランク。

【請求項7】 請求項1乃至6に記載された露光用反射型マスクブランクの前記吸収膜に転写パターンを形成したことを特徴とする露光用反射型マスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体のパターン転写などに用いられる露光用反射型マスクブランク及び反射型マスクに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体産業において、半導体デバイスの微細化に伴い、EUV (Extreme Ultra Violet) 光を用いた露光技術であるEUVリソグラフィが有望視されている。なお、ここで、EUV光とは、軟X線領域又は真

空紫外線領域の波長帯の光を指し、具体的には波長が0.2~100nm程度の光のことである。この、EUVリソグラフィにおいて用いられるマスクとしては、特開平8-213303号公報に記載された露光用反射型マスクが提案されている。

【0003】このような反射型マスクは、基板上に光を反射する多層反射膜が形成され、多層反射膜上に中間層が形成され、さらに中間層上に光を吸収する吸収膜がパターン状に形成されたものである。露光機において反射型マスクに入射した光は、吸収膜のある部分では吸収され、吸収膜のない多層反射膜により反射された像が反射光学系を通してウエハ上に転写される。ここで、中間層は、マスクの製造工程において、ドライエッチングなどを用いて吸収膜のパターンを形成する際に、多層反射膜を保護するために形成されるものであり、入手や扱いの容易さの点からSiO₂膜等が一般的に用いられている。

【0004】このような中間層を有する構造の反射型マスクにおいて、マスクの使用時に中間層がマスクの反射領域上に残っていると、反射領域での反射率が低下してしまうため、一般には吸収膜のパターン形成後、反射領域上に残存する中間層を吸収膜パターンに従って除去する方法が取られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述したように反射領域上に残存する中間層を除去する際には、次のような問題点があった。SiO₂膜からなる材料で中間層が形成されている反射型マスクでは、通常HF等を用いたウェットエッチングで中間層であるSiO₂膜を除去するが、ウェットエッチングは等方エッチングであるため、パターン側面への侵食が有り、パターン剥離が起こる可能性がある。

【0006】一方、ドライエッチングで中間層を除去する方法も考えられるが、ドライエッチングを用いた場合、多層反射膜は一定時間エッチングに晒されるのを免れない。その結果、多層反射膜表面の微小エッチングや表面粗れが生じ、反射率の変動、面内の反射率が不均一となる原因となる。特開平8-213303号公報には、中間層を2層構造とし、多層反射膜側の10nm程度の薄いカーボン層を酸素プラズマでエッチングすることが記載されているが、この方法も同様に、多層反射膜に全くダメージを与えずに中間層を完全に除去することはできない。

【0007】一方、中間層の除去を行わず、多層反射膜上に中間層を残せば、多層反射膜へダメージは生じず、マスク使用時にも多層反射膜を保護することができるが、反射率の低下をほとんど招くことなく、かつ、エッチングされる層との十分なエッチング選択比を有する中間層の材料は、これまで知られていなかった。

【0008】本発明は上述の課題を解決するために案出されたものであり、中間層に特定の材料を採用することにより、反射率の低下を最小限に抑え、中間層の除去を

不要として多層反射膜へのダメージを防止することを目的とする。また、多層反射膜へのダメージを防止することにより、反射率の低下や反射ムラなどによる転写精度の劣化を防止した反射型マスク及びそれを製造するための反射型マスクブランクを得る事を目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、中間層として、Cr,Ru,Rhから選ばれる少なくとも一つの元素と、Siとを含む材料を用いることで、上記目的が達成できることを見出した。従って、第1発明は、基板と、該基板上に順次形成された、露光光を反射する多層反射膜と、露光光を選択的に吸収する吸収膜とを備え、前期多層反射膜と吸収膜との間に吸収膜のエッチング環境に耐性を有する中間層を形成した露光用反射型マスクブランクであって、前記中間層の材料がCr,Ru,Rhから選ばれる少なくとも一つの元素と、Siとを含む材料で形成されていることを特徴とする露光用反射型マスクブランクである。第2発明は、基板と、該基板上に順次形成された、露光光を反射する多層反射膜と、前記露光光を吸収する吸収膜とを備え、前期多層反射膜と吸収膜との間に吸収膜のエッチング環境に耐性を有する中間層を形成した露光用反射型マスクブランクであって、前記中間層が複数の層からなり、前記複数の層のうち、前記多層反射膜に隣接して位置する層の材料が、Cr,Ru,Rhから選ばれる少なくとも一つの元素と、Siとを含む材料とで形成されていることを特徴とする露光用反射型マスクブランクである。第3発明は、前記中間層が、前記多層反射膜に隣接して位置し、Cr,Ru,Rhから選ばれる少なくとも一つの元素と、Siとを含む材料とで形成されている第1中間層と、前記吸収膜に隣接して位置する第2中間層からなることを特徴とする第2発明に記載の露光用反射型マスクブランクである。第4発明は、前記第2中間層の材料が、Taを主要な金属成分とする材料であることを特徴とする第3発明に記載の露光用反射型マスクブランクである。第5発明は、前記吸収膜がCrを主要な金属成分とする材料である第2乃至第4発明に記載の露光用反射型マスクブランクである。第6発明は、前記多層反射膜は、前記露光光の波長における屈折率が相対的に大きい第1の材料の層と相対的に屈折率が小さい第2の材料の層が交互に積層されて形成されており、前記多層反射膜の層のうち、前記中間層に隣接する層が第1の材料で形成されていることを特徴とする第1乃至第5発明に記載の露光用反射型マスクブランクである。第7発明は、第1乃至第6発明の露光用反射型マスクブランクの吸収膜にパターンを形成したことを特徴とする露光用反射型マスクである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の反射型マスクブランク及び反射型マスクの実施の形態について説明する。本発明の実施の形態として、中間層が単層構造である第1の実施の形態と、中間層が複数層である第2の実

施の形態に分けて説明する。

【0011】（第1の実施の形態）本発明の第1の実施の形態に係る反射型マスクブランクは、基板上に、多層反射膜が形成され、多層反射膜上にCr,Ru,Rhから選ばれる少なくとも一つの元素とSiとを含む材料からなる中間層、中間層上に吸収膜が形成されている。本発明の反射型マスクブランクは、基板上に多層反射膜、中間層、吸収膜を順次スパッタリング法などの成膜法で形成することで製造できる。

【0012】（中間層）本発明の中間層は、吸収膜に転写パターンを形成する際に、エッチング停止層として多層反射膜を保護する機能を有する。そして、その材料は、Cr,Ru,Rhから選ばれる少なくとも一つの元素とSiとを含む材料で形成される。Cr,Ru,Rhは平滑性に優れ、吸収膜の材料として好適に用いられるTaを主成分とする材料とのエッチング選択比が良いが、露光光の透過率は比較的低い。このようなCr,Ru,RhにSiを加えることにより、露光光の透過率を向上させることができる。従って、Cr,Ru,Rhから選ばれる少なくとも一つの元素とSiとを含む材料を中間層に用いることにより、マスクの反射領域に中間層を残した場合でも、反射率の低下を最低限に抑えられる。従って、中間層を除去する際に発生する多層反射膜の損傷を防止できる。

【0013】本発明の中間層材料として用いられるCr,Ru,Rhから選ばれる少なくとも一つの元素とSiとを含む材料としては、CrとSiを含む材料、RuとSiを含む材料、RhとSiを含む材料等が挙げられる。次に、これらの材料について、好ましい組成比を説明する。CrとSiを含む材料の場合、Siの割合が5～50at%であるのが好ましい。その理由は、Siが増えるほど、露光光の透過率は良くなるが、吸収膜とのエッチング選択比が小さくなる傾向にあるためである。

【0014】又、CrとSiを含む材料を中間層として用いた利点の一つに多層反射膜付き基板の再利用がある。つまり、吸収膜、中間膜のパターンに欠陥が生じ、修正不可能な場合、容易に多層反射膜付き基板だけを再利用できる。例えば、Crエッチャント（硝酸第2セリウムアンモニウム+過塩素酸+純水）を用いてウェットエッチングにより中間層の一部又は全部を溶解し、多層反射膜上から中間層と吸収膜を併せて除去することができる。このようにすることで多層反射膜にダメージを与えず、多層反射膜付き基板を再利用することが可能になる。この場合、Siの割合が増えることにより、Crエッチャントに溶解しにくい傾向になるため、多層反射膜付き基板を再生する場合には、Siの割合を、5～30at%とするのが好ましい。

【0015】RuとSiを含む中間層は、Siの割合が5～50at%であるのが好ましい。RhとSiを含む中間層は、同様にSiの割合が5～50at%であるのが好ましい。何れも、Siが増えるほど、透過率はよくなるが、エッチング選択比

は小さくなる傾向にある。Cr, Ru, Rhのうち少なくとも1つの元素とSiを含む中間層は、Cr, Ru, RhとSi以外に、膜改質を目的にN, O, Cから選ばれる少なくとも1つの元素を含んでいてもよい。これらの元素は、20at%程度まで含むことができる。例えば、CrとSiとNを含む材料、CrとSiとOを含む材料、CrとSiとNとOを含む材料等を用いることができる。NやOを添加することにより、酸化に対する耐性が向上するため、経時的な安定性を向上させることができるという効果が得られる。

【0016】中間層は、例えば、DCスパッタ、RFスパッタ、イオンビームスパッタ等のスパッタ法で形成することができる。中間層の厚さが厚くなるに従って、マスクの反射率が低下するため、吸収膜のパターン形成時及びパターン修正時のエッチング条件に十分なエッチング停止機能が確保できる範囲で、中間層の厚みはできるだけ薄く形成したほうが良い。このような観点から、中間層は、1~10nm程度の膜厚に形成される。1~5nmとするのが、より好ましい。

【0017】又、中間層と、吸収膜とのエッチング選択比を、大きく取ることにより、中間層の膜厚を薄くすることができるため、中間層における光の吸収を低減し、反射率を向上させることができる。このような観点から、中間層と吸収膜のエッチング選択比は5以上、好ましくは10以上、さらに好ましくは20以上となるように、吸収膜の材料を選択するのがよい。又、反射率低下を防止するため、中間層における光の透過率は98%以上とするのが好ましい。

【0018】その他に中間層材料として好ましい性質として、マスク洗浄液耐性、耐環境性を有すること以外に、低応力で、又、0.3nmRms以下の平滑性を有していることが好ましい。このような観点から、中間層を形成する材料は、微結晶あるいは、アモルファス構造であるのが好ましい。

【0019】(多層反射膜) 次に、本発明の多層反射膜は、屈折率の異なる物質を周期的に積層させた構造をしており、特定の波長の光を反射するようになされている。例えば、約13nmの波長の露光光に対しては、MoとSiを交互に40周期程度積層された多層反射膜が通常用いられる。Mo/Si反射多層膜の場合、相対的に屈折率の大きい層がMo、相対的に屈折率の小さい(屈折率がより1に近い)層がSiである。通常、相対的に屈折率の大きい層は原子番号の相対的に大きい元素(以下重元素)又は重元素を含む化合物であり、屈折率が相対的に小さい層は原子番号の相対的に小さい元素(以下軽元素)又は軽元素を含む化合物となる。

【0020】多層反射膜を形成する材料は使用する光の波長に応じて、適宜選択すればよい。EUV光の領域で使用されるその他の多層反射膜の例としてはRu/Si周期多層反射膜、Mo/Be周期多層反射膜、Mo化合物/Si化合物周期多層反射膜、Si/Nb周期多層反射膜、Si/Mo/Ru周期多

層反射膜、Si/Mo/Ru/Mo周期多層反射膜及びSi/Ru/Mo/Ru多層反射膜などが挙げられる。

【0021】多層反射膜は、基板上に例えば、DCマグネトロンスパッタ法により形成できる。Mo/Si多層反射膜の場合、Arガス雰囲気下で、SiターゲットとMoターゲットを交互に用いて、30~60周期、好ましくは40周期積層し、最後にSi膜を成膜すればよい。他の成膜方法としては、IBD(イオン・ビーム・デポジション)法等が使用できる。

【0022】一般に、多層反射膜を形成する層のうち、Mo等、相対的に屈折率の大きい重元素層は、酸化による光学的性質の経時変化が起こりやすいため、相対的に屈折率の小さい層(Si層等)が多層反射膜の最上層とされる。しかしながら、本発明によれば、マスクの反射領域(吸収体パターンが形成されない領域)の中間層を除去せずに高い反射率を保てるため、マスク使用時も多層反射膜の上部を中間層で覆うことができる。そのため、多層反射膜を形成する層のうち、経時変化が起こりやすい相対的に屈折率の大きい層(重元素層)、例えばMo, Ru, Rh, W, Ni, Cr等を多層反射膜の最上層とすることができる。

【0023】一般に、相対的に屈折率の大きい層を最上層とすれば、屈折率が相対的に小さい層が最上層の場合と比較して、多層反射膜自身の反射率は向上するため、相対的に屈折率の大きい層を最上層とすることで、多層反射膜自身の反射率を向上させることができる。多層反射膜が2つ以上の元素あるいは化合物の周期構造になっている場合には、最も屈折率の大きい層を最上層にしてもよい。

【0024】(吸収膜) 本発明の吸収膜の材料は、光の吸収率が高く、又中間層とエッチング選択比が十分大きいものが選択される。本発明のCr, Rh, Ruの少なくとも一つの元素と、Siを含む材料からなる中間層と組み合わせる吸収膜の材料としては、Taを主要な金属成分とする材料が好ましい。吸収膜としてTaを主要な金属成分とする材料を用いることで、中間層と吸収膜のエッチング選択比を大きく(10以上)取ることができ、中間層の膜厚を薄くできるため、中間層での光の吸収による反射率の低下をさらに、抑えることができる。

【0025】ここで、Taを主要な金属元素とする材料とは、成分中の金属元素のうち、もっとも組成比の大きい金属がTaであるという意味である。本発明の中間層に用いられるTaを主要な金属元素とする材料は、通常金属または合金である。また、平滑性、平坦性の点から、アモルファス状または微結晶の構造を有しているものが好ましい。このような膜構造を形成することで、0.2nmRms以下の平滑性を得ることができる。Taを主要な金属元素とする材料は、内部応力の制御が容易であるという特徴を有する。

【0026】Taを主要な金属元素とする材料としては、

TaとBを含む材料、TaとNを含む材料、TaとBとOを含む材料、TaとSiを含む材料、TaとSiとNを含む材料、TaとGeを含む材料、TaとGeとNを含む材料等を用いることができる。TaにBやSi,Ge等を加えることにより、アモルファス状の材料が容易に得られ、平滑性を向上させることができる。また、TaにNやOを加えれば、酸化に対する耐性が向上するため、経時的な安定性を向上させることができるという効果が得られる。

【0027】Taを主要な金属成分とする材料として好ましい材料として、例えば、TaとBを含む材料が挙げられる。この材料の場合、TaとBの比率を原子数比で、Ta/Bが8.5/1.5～7.5/2.5に選定することにより、微結晶あるいはアモルファス構造を得ることができる。特にBを25%含んだTa₄Bは容易にアモルファス構造にすることができるので、良好な平滑性と平坦性が得られる。Ta₄Bの波長13.4nmの光に対する吸収係数は0.038である。

【0028】又、TaとBとNを含む材料も好ましい材料である。この材料の場合Nが5～30at%であり、残りの成分を100とした時、Bが10～30at%となるように選定すれば、アモルファス構造又は微小結晶を容易に得ることができる。代表例としては、Taを主成分とし、Bを15at%、Nを10at%に選したアモルファス構造の材料であり、この材料の場合、波長13.4nmの露光光に対する吸収係数は0.036である。又、含有したNによって、耐酸化性が向上する。

【0029】上述したTaを主要な金属元素とする吸収膜は、スパッタ法で形成するのが好ましい。スパッタ法で形成した場合には、スパッタターゲットに投入するパワーや投入ガス圧力を変化させることにより、容易に内部応力を制御できる。又、室温程度の低温での形成が可能であるので、多層反射膜等への熱の影響を少なくすることができる。

【0030】TaとBを含む膜を形成する場合、一般的に、スパッタターゲットとして、タンタルとホウ素含むターゲットを用いるか、タンタル単体のターゲットを用い、スパッタガスにホウ素原子を含むガス（例えばジボラン等）を混合する反応性スパッタにより成膜する。このTa₄B膜の場合の膜応力の制御は、成膜条件を所定値に選定することで実現できる。先ず、予め、膜応力とターゲットへの投入パワーとの相関関係を実験等によって求める。

【0031】この様にして相関関係を求めると、ターゲットへの投入パワーを上げること、内部応力は圧縮となり、投入パワーを下げると、内部応力は、引っ張りとなること分る。この相関関係を利用すれば、膜応力を所望の値に制御することができる。投入パワーの制御はきわめて精密な制御が可能であり、投入パワーを正確に設定することにより、得られる膜の内部応力をほぼ0にすることもでき、吸収膜にパターンを形成した際に、吸

収膜の有する応力に起因するパターンの位置精度の低下を防止することができる。

【0032】吸収膜は、露光光を十分吸収できる厚さに形成すればよいが、通常70nm程度である。なお、Taを主成分とする材料以外では、W,Ti,TiN等が本実施の形態の吸収膜として使用できる。

【0033】（基板）本発明の基板としては、露光時の熱によるパターンの歪みを防止するため、 $0 \pm 1.0 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲内、より好ましくは $0 \pm 0.3 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲内の低熱膨張係数を有するものが好ましい。この範囲の低熱膨張係数を有する素材としては、アモルファスガラス、セラミック、金属の何れでも使用できる。例えばアモルファスガラスであればSiO₂-TiO₂系ガラス、石英ガラス、結晶化ガラスであればβ石英固溶体を析出した結晶化ガラス、を用いることができる。金属としては、インバー合金（Fe-Ni系合金）等を用いることができる。

【0034】又、基板は、高い反射率及び転写精度を得るために、高い平滑性と平坦性を備えた基板が好ましい。特に、0.2nmRms以下の平滑性（10μm角エリアでの平滑性）、100nm以下の平坦度（142mm角エリアでの平坦度）を有していることが好ましい。又、基板は、その上に形成される膜の膜応力による変形を防止するために、高い剛性を有しているものが好ましい。特に、65GPa以上の高いヤング率を有しているものが好ましい。

【0035】なお、本発明において平滑性を示す単位Rmsは、二乗平均平方根粗さであり、原子間力顕微鏡で測定することができる。又本発明における平坦度は、TIR (total indicated reading)で示される表面の反り（変形量）を示す値である。これは、基板表面を元に最小二乗法で定められる平面を焦平面としたとき、この焦平面より上にある基板表面の最も高い位置と、焦平面より下にある最も低い位置の高低差の絶対値である。本発明の第1の実施の形態に係る反射型マスクブランクの構成と製造方法は以上の通りである。

【0036】（反射型マスクの製造方法）次に、本発明の第1の実施の形態に係る反射型マスクについて説明する。本発明の反射型マスクは、上述した反射型マスクブランクの吸収膜にパターンを形成することで製造できる。

【0037】吸収膜へのパターン形成は、反射型マスクブランク上にEBレジスト層を形成し、EB描画によりレジストパターンを形成し、このパターンをマスクとして、吸収膜をドライエッチングなどの方法でエッチングする。吸収膜がTaを主要な金属成分とする材料の場合、中間層を多層反射膜の保護層として、塩素を用いたドライエッチングでパターンを形成することができる。吸収膜のパターン形成後、吸収膜のパターンに残ったレジスト層を除去して、本発明の反射型マスクが得られる。

【0038】以上のように、本発明の反射型マスクにおいては、中間層として、Cr, Ru, Rhから選ばれる少なくとも1つの元素とSiとを含む材料を用いることにより、中間層における露光光の透過率を向上させることができるので、中間層の除去が不要になる。従って、反射多層膜にダメージを全く与えず、高精度のパターン転写が可能な反射型マスクが得られる。

【0039】(第2の実施の形態) 次に、本発明の第2の実施の形態にかかる反射型マスクブランク及び反射型マスクを説明する。本発明の第2実施の形態では、中間層が、多層反射膜側に隣接する第1中間層と、吸収膜側に位置する第2中間層の二層で形成されている点が、上述した第1の実施の形態との主要な相違点である。基板と多層反射膜については、第1の実施の形態で説明したものと同一であるので、説明を省略する。

【0040】まず、基板上に形成された多層反射膜上に第1中間層を形成する。本実施の形態の第1中間層の材料としては、第1の実施の形態で説明したのと同様のCr, Ru, Rhから選ばれる少なくとも一つの元素とSiを含む材料を用いる。成膜方法等についても同様である。第1中間層は吸収膜側に形成される第2中間層を除去する際のエッチング停止層として機能する。

【0041】後述するように、第1中間層は、マスク製造の際に除去されず多層反射膜上に残存するため、反射率低下を防止するために、第2中間層のエッチングの際に、十分なエッチング停止機能が確保できる範囲で、できるだけ薄く形成するのが好ましい。このような点から、第1中間層の膜厚は1~5nm程度、好ましくは2nm程度に薄く形成される。反射率低下を防止するため第1中間層の光の透過率は好ましくは98%以上である。

【0042】次に、第1中間層の上に、第2中間層を形成する。第2の中間層は、吸収膜にパターン形成をする時のエッチング停止層として機能する。吸収膜にパターンを形成した後は、第2の中間層は、第1の中間層をエッチング停止層として、エッチングにより除去される。従って、第2中間層の選択にあたっては、吸収膜とのエッチング選択比が大きく、かつ、第1中間層とのエッチング選択比が大きい材料から選択する。第2中間層と吸収膜及び第1中間層とのエッチング選択比はともに5以上、好ましくは10以上、更に好ましくは20以上である。

【0043】第2中間層として好ましい材料は、第1中間層とのエッチング選択比の点から、Taを主要な金属成分とする材料である。Taを主要な金属成分とする材料としては、第1の実施の形態で吸収膜として使用できる材料と同様の材料が第2中間層として使用できる。成膜方法等も同様である。又、Taを主成分とする材料以外では、W, Ti, TiN, WN等が第2中間層として使用できる。

【0044】第2中間層の膜厚は、吸収膜のパターン形成及び修正時におけるエッチング停止機能を確保できる範囲に形成すればよいが、通常30~70nm程度形成され

る。第1中間層と第2中間層の好ましい組み合わせは、エッチング選択比や平滑性などの点から、CrとSiを含む第1中間層と、TaとBとNを含む第2中間層である。

【0045】次に、第2中間層上に、露光光を吸収する吸収膜を形成する。吸収膜の選択にあたっては、光の吸収係数が高く、かつ第2中間層とのエッチング選択比の大きい材料を選択する。吸収膜と第2の中間層のエッチング選択比は、5以上、好ましくは10以上、更に好ましくは20以上になるようにするのが好ましい。

【0046】このような材料として、吸収膜には、Crを主要な金属成分とする材料を用いるのが好ましい。Crを主要な金属成分とする材料の例としては、Cr単体のほかに、CrとN, O, Cから選ばれる少なくとも1つ以上の元素を含む材料が挙げられる。例えば、 $Cr_{1-x}N_x$ (好ましくは $0.05 \leq x \leq 0.5$)、 $Cr_{1-x}O_x$ (好ましくは $0.05 \leq x \leq 0.6$)、 $Cr_{1-x}C_x$ (好ましくは $0.05 \leq x \leq 0.4$)、 $Cr_{1-x-y}N_xC_y$ (好ましくは $0.05 \leq x \leq 0.45, 0.01 \leq y \leq 0.3$)、 $Cr_{1-x-y-z}N_xO_yC_z$ (好ましくは $0.05 \leq x \leq 0.40, 0.02 \leq y \leq 0.3, 0.01 \leq z \leq 0.2$)等が挙げられる。

【0047】吸収膜は、例えばDCマグネトロンスパッタ法などのスパッタ法により形成することができる。又、吸収膜は、吸収パターン領域で十分な露光光の吸収が得られる厚さに形成すればよい。通常50nm程度形成される。Crを主要な金属成分とする材料以外には、本実施の形態の吸収膜として、Ruを含む膜、Rhを含む膜やTiを含む膜等を用いることができるが、第2中間層の材料とのエッチング選択比を考慮して選択する。このようにして、第2中間層上に吸収膜を形成することで、本発明の第2の実施の形態の反射型マスクブランクが得られる。

【0048】なお、ここでは中間層が2層の例について説明したが、多層反射膜側に隣接する層がCr, Ru, RhとSiを含む材料からなる層であれば、中間層は3層以上であってもよい。その際、吸収膜は、光の吸収係数が高く、かつ中間層の最上層とのエッチング選択比の大きい材料を適宜選択する。

【0049】次に、本発明の第2の実施の形態に係る反射型マスクについて説明する。本発明の反射型マスクは、第1の実施の形態同様、反射型マスクブランクの吸収膜にパターンを形成することで製造できるが、第2の実施の形態においては、更に、第2の中間層を吸収膜のパターンに従って除去する。

【0050】吸収膜への転写パターン形成は、上述した反射型マスクブランク上にEBレジスト層を形成し、EB描画によりレジストパターンを形成し、このパターンをマスクとして、吸収膜をドライエッチングなどの方法でエッチングする。吸収膜がCrを主要な金属成分とする材料の場合、第2中間層をエッチング停止層として、例えば、塩素と酸素を用いたドライエッチングでパターン形成することができる。

【0051】吸収膜の転写パターン形成後、吸収膜のパ

ターンに従い、マスクの反射領域（吸収膜パターンがない部分）の第2中間層を選択的に除去する。この結果、第2中間層パターン上に吸収膜パターンが形成されるが、吸収作用は吸収膜単体でも、吸収膜と第2中間層とが協働して行なっても良い。尚、第2中間層のエッチングの際、第1中間層はエッチングストッパとして、多層反射膜を保護するので、多層反射膜にダメージを与えることを防止できる。第2中間層がTaを主要な金属成分とする材料の場合、塩素を用いたドライエッチングで第2中間層を除去することができる。その後、吸収膜パターン上に残ったレジスト層を除去して、本発明の第2の実施の形態に係る反射型マスクが得られる。

【0052】以上のように中間層を複数層とし、吸収膜のエッチング停止機能を有する吸収膜側に隣接する層と、多層反射膜の保護機能を有する多層反射膜側に隣接する層に機能を分離して、最終的に多層反射膜側に隣接する層のみを多層反射膜上に残すようにすれば、中間層を一層とする場合に比較して、最終的に多層反射膜上に残す中間層を薄くすることができるため、反射率の低下をほとんど招くことが無く、且つ多層反射膜にダメージのない反射型マスクを得ることができる。

【0053】なお、上述した何れの、本発明の反射型マスク及び反射型マスクブランクも、前述したEUV光（波長0.2〜100nm程度）を露光光として用いた場合好適であるが、他波長の光に対しても適宜用いることができる。

【0054】以下図1乃至図5に基づき、本発明の実施例及び応用例を説明する。図1及び図3は本発明の実施例にかかる反射型マスクブランクの断面図、図2及び図4は本実施例の反射型マスクの断面図、図5は本発明の実施例にかかる反射型マスクを使用した露光方法を示す図である。

【0055】（実施例1）図1に本実施例1の反射型マスクブランク10を示す。基板1は、SiO₂-TiO₂系のガラス基板（外形6インチ角、厚さが6.3mm）である。この基板の熱膨張率は $0.2 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、ヤング率は67GPaである。そして、ガラス基板は機械研磨により、0.2nmRms以下の平滑な表面と100nm以下の平坦度に形成した。

【0056】基板1上に形成される多層反射膜2は、13〜14nmの露光光波長帯域に適した多層反射膜を形成するために、本実施例では、Mo/Si周期多層反射膜を採用した。多層反射膜2は、MoとSiをDCマグネトロンスパッタ法により基板上に交互に積層して形成した。まず、Siターゲットを用いて、Arガス圧0.1PaでSi膜を4.2nm成膜し、その後Moターゲットを用いて、Arガス圧0.1PaでMo膜を2.8nm成膜し、これを一周期として、40周期積層した後、最後にSi膜を4nm成膜した。合計膜厚は234nmである。この多層反射膜に対し、13.4nmの光の入射角2度での反射率は65%であった。

【0057】多層反射膜2上に形成された中間層3は、

CrSiから構成されている。膜厚は5nmである。Crの含有量は80at%、Siの含有量は20at%とした。この中間層3はCrSiターゲットを用いて、スパッタガスとしてArを用い、DCマグネトロンスパッタ法により形成した。成膜条件は、スパッタガス圧力0.1Pa、ターゲットへの投入パワーは1kWとした。形成された中間層3の結晶状態は微結晶であることをX線回折法にて確認した。

【0058】中間層3上に形成される吸収膜4は、Ta₄Bから構成される。膜厚は50nmとした。この吸収膜4は、DCマグネトロンスパッタ法により、Ta₄B焼結体ターゲットを用いて成膜した。成膜に先立ち、吸収膜の膜応力の設定値を決めた。本例の場合、実験によってマスクにしたときの吸収膜以外の膜と基板の合成応力は、ほぼ0なので、吸収膜の膜応力もほぼ0になるように膜応力を制御した。制御方法は、膜応力とターゲットへの投入パワーとの関係を予め求め、膜応力が実質的に0になるターゲットへの投入パワーを決定した（2kW）。その他の成膜条件は、スパッタガスとしてArガスを用い、スパッタガス圧力0.2Paとした。このような成膜条件によって成膜した吸収膜4は、ターゲットとはほぼ同じ組成比であり、結晶状態はアモルファスであった。以上のようにして、図1に示す本実施例の反射型マスクブランクを得た。

【0059】次に、上述した反射型マスクブランクから、図2に示す反射型マスク20を製作する方法を説明する。まず、前記反射型マスクブランク10の吸収膜4上に電子線照射用レジストを塗布し、電子線により描画を行って現像し、レジストパターンを形成した。

【0060】このレジストパターンをマスクとして、塩素を用いて吸収膜4をドライエッチングし、吸収膜パターン4aを形成した。ドライエッチングの条件は、ガス圧0.1Pa、基板温度20℃、RFバイアス100Wとした。中間層3であるCrSi膜はオーバーエッチングによりエッチングガスにさらされたが、膜厚の減少は1nm程度であり、実質的に残存している。

【0061】次に、吸収膜パターン4a上に残ったレジストパターンを100℃の熱硫酸で除去し、これにより、図2に示す構造の反射型マスク20を得た。このようにして製作した反射型マスク20には、デザインルールが0.07μmの16Gbit-DRAM用のパターンが設計通り形成することができた。

【0062】この反射型マスク20を用い、波長13.4nm、入射角2度のEUV光により反射率を測定したところ、反射率は63%であり、中間層3がない場合の多層反射膜自身の反射率に比較すると反射率の低下は2%と小さかった。

【0063】次に図5を参照して、反射型マスク20を用いてレジスト付き半導体基板34にEUV光によってパターンを転写する方法を説明する。反射型マスクを搭

載したパターン転写装置50は、レーザープラズマX線源31、反射型マスク20、縮小光学系33等から概略構成される。縮小光学系33は、X線反射ミラーを用いた。縮小光学系33により、反射型マスク20で反射されたパターンは通常1/4程度に縮小される。尚、露光波長として13～14nmの波長帯を使用するので、光路が真空中になるように予め設定した。

【0064】このような状態で、レーザープラズマX線源31から得られたEUV光を反射型マスク20に入射し、ここで反射された光を縮小光学系33を通してSiウエハ34上に転写した。反射型マスク20に入射した光は、吸収膜のパターンのある部分では、吸収膜に吸収されて反射されず、一方、吸収膜のない部分に入射した光は多層反射膜により反射される。このようにして、反射型マスク20から反射される光により形成される像が縮小光学系33に入射する。縮小光学系33を経由した露光光は、Siウエハ34上のレジスト層に転写パターンを露光する。そして、露光済レジストを現像することによってレジストパターンを形成した。以上のようにして半導体基板上へのパターン転写を行った結果、反射型マスクの精度は70nmデザインルールの要求精度である16nm以下であることが確認できた。

【0065】(比較例1)本比較例では、中間層として、CrSi膜の代りに、Cr膜を形成した以外は、実施例1と同様にして反射型マスクを形成した。Cr膜の形成は、Crターゲットを用い、Arガスをスパッタガスとして、Cr膜をDCマグネトロンスパッタ法で5nmの厚さに形成した。実施例1と同様に反射型マスクを製造して波長13.4nm、入射角2度のEUV光により反射率を測定したところ、反射率は58%であり、中間層がない場合の多層反射膜自身の反射率に比較すると反射率の低下は7%と大きかった。

【0066】(実施例2)図3に実施例2の反射型マスクブランク30を示す。図3に示す本実施例の反射型マスクブランク30は、中間層を多層反射膜側に位置する第1中間層23と吸収膜側に位置する第2中間層24の2層構造とした点が、上述の実施例1との主な相違点である。本実施例の基板1及び多層反射膜2は実施例1と同じである。

【0067】まず、基板1上に形成した多層反射膜2上に、実施例1と同様の方法を用いて、図3に示すCrSiからなる第1中間層23を形成した。ただし、膜厚は2nmとした。Crは80at%、Siは20at%である。次に、第1中間層23上に形成される第2中間層24として、Ta4Bからなる膜を30nm成膜した。この第2中間層24は、DCマグネトロンスパッタ法により、Ta4B焼結体ターゲットを用いて成膜した。成膜条件は実施例1の吸収膜の形成と同様であり、得られた膜は、ターゲットとはほぼ同じTa4Bの組成比を有しており、結晶状態はアモルファスであった。

【0068】次に、第2中間層24上に、CrにNとOを含む材料からなる吸収膜25を70nmの厚さに形成した。この吸収膜4はDCマグネトロンスパッタ法により形成した。成膜条件は、Crターゲットを用い、スパッタガスとして、ArにN₂とO₂を20%添加したガスを用い、スパッタガス圧力0.25Pa、ターゲットへの投入パワーは1kWとした。成膜された吸収膜25の、CrとNとOの原子数比は70:15:15であった。このようにして、図3に示す本実施例の反射型マスクブランクを得た。

【0069】次に、上述した反射型マスクブランク30を用いて、図4に示す構造の反射型マスク40を製造する方法について説明する。この反射型マスク40はデザインルールが0.07μmの16Gbit-DRAM用のパターンを有している。

【0070】本実施例の反射型マスク40は、中間層が反射多層膜2側に位置する第1中間層と、吸収膜25側に位置する第2中間層の2層構造からなっており、第2中間層にも、吸収膜パターン25aに従って、第2中間層パターン24aを形成する。

【0071】まず、前記反射型マスクブランク30の吸収膜25上に電子線照射用レジストを塗布し、電子線により描画を行って現像し、レジストパターンを形成した。このレジストパターンをマスクとして、塩素+酸素のガスを用いて吸収膜25をドライエッチングし、吸収膜パターン25aを形成した。

【0072】次に、第1中間層23を多層反射膜のエッチング停止層として、吸収膜パターン25aの形成されていない領域の第2中間層24を、吸収膜パターン25aに従ってエッチング除去し、第2中間層パターン24aとした。第2中間層24はTa4B膜で形成されているため、第2中間層24の除去には、塩素によるドライエッチングを用いた。第1中間層24は、第2中間層25の除去時にオーバーエッチングにより、膜厚がわずかに減少し、4nmとなったが実質的に残存している。

【0073】次に、吸収膜パターン25a上に残ったレジストパターンを100℃の熱硫酸で除去し、これにより、図4に示す本実施例の反射型マスク40を得た。この反射型マスク40を用い、波長13.4nm、入射角2度のEUV光により反射率を測定したところ、反射率は64%であり、中間層がない場合の多層反射膜自身の反射率に比較すると反射率の低下は1%であった。このように、本実施例では、中間層を2層構造にし、多層反射膜側に位置する中間層以外は除去することによって、多層反射膜上に残る中間層の厚みを薄くできたため、反射率の低下は非常に小さかった。

【0074】又、本発明の反射型マスク40を用い、実施例1と同様、図5に示す転写装置を使用して、Siウエハ上へのパターン転写を行ったところ、本発明の反射型マスクの精度は70nmデザインルールの要求精度である16nm以下であることが確認できた。

【0075】（応用例）本例では上述の実施例で作成した反射型マスクのリサイクルの方法について説明する。このようなリサイクルは、マスクのパターンに不良が発生した場合必要になる。パターン欠陥に関係しない多層反射膜付き基板を再利用するために、欠陥パターンを除去する。上述した実施例1及び実施例2で作製した反射型マスク20、40をリサイクルするためには、多層反射膜2より上に形成された中間層及び吸収膜の除去を行うことになる。

【0076】具体的には、多層反射膜2上に形成された中間層及び吸収膜の各層を除去するために、実施例1及び実施例2で作成した反射型マスク20、40を、Cr剥離液（硝酸第2セリウムアンモニウム+過塩素酸+純水）に浸漬した。浸漬条件は、室温で20分とした。反射型マスクのCr剥離液への浸漬により、多層反射膜2上に形成されている中間層であるCrSi層が多層反射膜から剥離され、これにより、多層反射膜上に形成された中間層及び吸収膜が多層反射膜から分離された。以上のようにして、本実施例では、多層反射膜表面にダメージを与えずに、中間層及び吸収膜を除去し、多層反射膜付き基板を得ることができた。この多層反射膜付き基板に新たな中間層と吸収膜を形成して再利用することが可能である。

【0077】（実施例3）本実施例3の反射型マスクは、多層反射膜の最上層のSi層ではなくMoを形成した点が、実施例2の反射型マスクとの相違点である。その他の構成は実施例2と同様にして、図3及び4と同様の中間層が2層構造となっている反射型マスクブランク及び反射型マスクを製造した。基板に多層反射膜を形成した時点で、この多層反射膜に対し、13.4nmの露光光の入射角2度での反射率を測定したところ、反射率は67%であり、最上層にSi層がある場合に比較して2%高かった。

【0078】次に、本実施例の反射型マスクに対し、波長13.4nm、入射角2度のEUV光により反射率を測定したところ、反射率は65%であり、中間層を形成しない場合の多層反射膜の反射率と比較して、反射率の低下は2%と小さかった。本実施例の反射型マスクでは、多層反射膜自身の反射率が高い為、実施例2と比較してより高い反射

率が得られた。又、実施例2と同様にして、図5に示す半導体基板上へのパターン転写を行ったところ、十分な露光特性を有しており、反射型マスクの精度は70nmデザインルール要求精度である16nm以下であることが確認できた。

【0079】

【発明の効果】以上に述べたように、本発明によれば、中間層による反射率の低下を最小限に抑えて、高精度なパターン形成が可能となる露光用反射型マスク及びそれを製造するための反射型マスクブランクが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態にかかる反射型マスクブランクの構造を示す断面図である。

【図2】本発明の実施例1（第1の実施の形態）にかかる反射型マスクの構造を示す断面図である。

【図3】本発明の実施例2（第2の実施の形態）にかかる反射型マスクブランクの構造を示す断面図である。

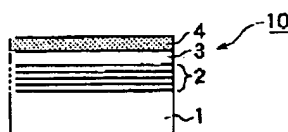
【図4】本発明の実施例2（第2の実施の形態）の形態にかかる反射型マスクの構造を示す断面図である。

【図5】反射型マスクを用いて半導体基板上へのパターンを転写する方法の模式図である。

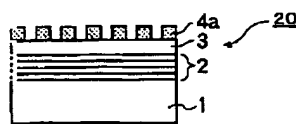
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 多層反射膜
- 10, 30 反射型マスクブランク
- 20, 40 反射型マスク
- 23 第1中間層
- 24 第2中間層
- 24a 第2中間層パターン
- 3 中間層
- 4, 25 吸収膜
- 4a, 25a 吸収膜パターン
- 31 レーザープラズマX線源
- 33 縮小光学系
- 34 Siウエハ
- 50 パターン転写装置

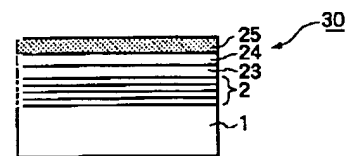
【図1】



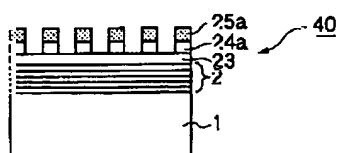
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

